

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/092271 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 71/02, (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005380
- (22) 国際出願日: 2004 年4 月15 日 (15.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-113843 2003 年4 月18 日 (18.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加茂 弘 (KAMO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒292-0806 千葉県木更津市請西東3-18-15 Chiba (JP). 久住 祐次 (KUSUMI, Yuuji) [JP/JP]; 〒259-0124 神奈川県中郡二宮町山西448-1 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RELEASE FILM FOR PRINTED WIRING BOARD PRODUCTION

(54) 発明の名称: プリント基板製造用離型フィルム

(57) Abstract: A release film for the production of printed wiring boards which comprises a resin layer (P) comprising at least 50 wt.% polyphenylene ether resin (A). The release film has excellent releasability, is reduced in heat shrinkage, and is less apt to wrinkle printed wiring board products. The release film itself also is less apt to wrinkle. The film has excellent nonfouling properties because it suffers no bleeding. It has low hygroscopicity and excellent conformability. The film is reduced in adhesive overflowing and is excellent in adhesion between film layers and slippage between the films. It is suitable for use in producing printed wiring boards, in particular, flexible printed wiring boards.

(57) 要約: 本発明は(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有する樹脂層(P)からなるプリント基板製造用離型フィルムに関する。本発明によると、離型性に優れ、熱収縮が小さく、プリント基板製品にしわを与えにくく、かつ離型フィルム自身にもしわがつきにくく、またブリードアウトがないため、耐汚染性に優れ、かつ耐吸湿性に優れ、そして追随性、接着剤のはみ出しの少なさ、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性に優れ、プリント基板、特にフレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムを提供することができる。

WO 2004/092271 A1

## 明 細 書

## プリント基板製造用離型フィルム

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成を有し、離型性に優れ、熱収縮が小さく、プリント基板製品にしわを与えにくく、かつ離型フィルム自身にもしわがつきにくく、またブリードアウトがないため、耐汚染性に優れ、かつ耐吸湿性に優れる、プリント基板、特にフレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムに関する。

## &lt;背景技術&gt;

プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、多層プリント配線基板等の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレスする際に離型フィルムが使用されている。また、フレキシブルプリント基板の製造工程において、電気回路を形成したフレキシブルプリント基板本体に、熱硬化型接着剤によってカバーレイフィルムを熱プレス接着する際に、カバーレイフィルムとプレス熱板とが接着するのを防止したり、単層あるいは多層のプリント基板を同時に複数製造する際に、プリント基板同士が接着するのを防止したり、プリント基板製品を保護することを目的に、離型フィルムを挿入する方法が広く行われている。

近年、環境問題や安全性に対する社会的要請の高まりから、これらの離型フィルムに対して、熱プレス成形に耐える耐熱性、プリント配線基板（P I やエポキシ樹脂、エポキシ接着剤や銅箔等も含む。）や熱プレス板に対する離型といった機能に加えて、耐吸湿性、剛性、耐汚染性が求められるようになった。吸湿すると熱プレスする際、水蒸気ガスの発生により、ふくれの原因になる場合がある。剛性が低いと、しわがよりやすく、また作業性に劣る問題がある。耐汚染性については、離型フィ

フィルムからブリードアウトした有機物や無機物の成分が、プリント基板表面に付着物として転写してしまうと、その後の工程でのメッキがうまくいかなかったり、洗浄工程を要したり、場合によっては、ハードディスクドライブなど高度に不純物を嫌う製品に対して、製品安全上、大きな問題になる場合がある。

しかるに、従来離型フィルムとして使用されているポリメチルペンテンフィルム、シリコーン塗布ポリエステルフィルム、フッ素系フィルム等は、前記の離型フィルムに求められる性能を十分に満足してはいない。即ち、ポリメチルペンテンフィルムは、熱プレスされ、冷却されると、熱収縮によりプリント基板にしわがよったりする場合がある。あるいは、しわ発生を回避するために、プリント基板製品の形状などを工夫しなければならず、形状や設計の自由度に制約をうける場合がある。さらには、プリント基板に転写物が若干量あるという点において、プリント基板製品の用途が限定される場合があり、十分とは言えない。シリコーン塗布ポリエステルフィルムは、耐熱性が不十分でありかつシリコーンの移行によってプリント配線基板等の製品の品質を損なうおそれがある。フッ素系フィルムは耐熱性、離型性に優れているが、高価である上、剛性が低いために作業性に劣る問題がある。架橋樹脂タイプの離型フィルムが提案されているが、剛性、耐吸湿性については十分ではなく、架橋行程という複雑なプロセスを要するという問題がある。(特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照)

特許文献1： 米国特許第4777201号公報

特許文献2： 特許第2790330号公報

特許文献3： 特開2003-53896号公報

特許文献4： 特開2003-12829号公報

また、シンジオタクティックポリスチレンを主に含むフィルムが離型フィルムとして提案されているが、しわの問題について十分とは言えない。(特許文献5、特許文献6、特許文献7参照)

特許文献5： 特開平11-349703号公報

特許文献6： 特開2000-38461号公報

特許文献 7 : 特開 2001-246635 号公報

また、脂環式ポリオレフィンフィルムが離型フィルムとして提案されているが、作業性（剛性）やコストの観点から、十分とは言えない。（特許文献 8 参照）

特許文献 8 : 特開 2001-233968 号公報

また、ポリアミド樹脂からなるフィルムが離型フィルムとして提案されているが、接着剤との離型性の観点から、十分とは言えない。（特許文献 9 参照）

特許文献 9 : 特開平 6-316032 号公報

また、ポリエーテル芳香族ケトン樹脂フィルムが離型フィルムとして提案されているが、やはり結晶性樹脂であるため、熱収縮の問題を補う為、熱処理する工程を要したり、コストの観点から、十分とは言えない。（特許文献 10 参照）

特許文献 10 : 特開 2003-236870 号公報

以上、従来技術において、単層系のプリント基板製造用離型フィルムについて、実質的に PPE を主成分とする離型フィルムはない。これまでのほとんどの離型フィルムは結晶性樹脂から構成されているため、その融点とガラス転移温度の間の範囲に接着剤を硬化させる温度（130～180℃程度が主流。）が存在することが多く、熱プレス加熱と冷却工程において、離型フィルムの熱収縮による離型フィルム自身やプリント基板製品に及ぼしわの問題を回避することは困難である。

一方、ポリイミドに代表されるフレキシブルプリント配線基板のベースフィルムや熱プレス板に対する離型といった機能に加えて、追随性、接着剤のはみ出しの少なさ、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性が求められるニーズがある。追随性は、ポリイミドフィルムと銅箔の段差に追随して密着し、熱プレスの加圧時の衝撃力を緩和するためのクッション性のことである。接着剤のはみ出し性は、ポリイミドなどベースフィルムやカバーレイフィルムではさみこまれた回路において、ランドという銅箔が露出した穴の電極部分に、接着剤が、プレス時の圧力によって、はみ出す程度のことを意味し、この量は少なければ少ないほどよい。なぜなら、このはみ出し性が大きくなってしまうと、電極へはんだなどにより、回路を結線しようとしても、結線不良が発生する場合があるからである。また多層フィルム

間の密着力が要求されるのは、製品にしわの問題を発生させたり、さらに表層樹脂と中間層樹脂との接着のために第3の樹脂層をラミネートする必要が生じフィルム全体が厚くなってしまったり、ラミネートフィルムの構造やフィルム製造工程を複雑にしまうためである。ここで製品にしわが発生する原因として、表層樹脂と中間層樹脂との密着力が弱いと、層間に空気層が発生することが考えられる。フィルム間のスリップ性が要求されるのは、スリップ性が劣る場合、フィルム同士がくっついて、作業効率低下の原因になる為である。

しかるに、中間層に耐熱性の低い樹脂をはさみこんだ多層フィルムにより追従性の高い離型フィルムが提案されているが、追従性のレベル、接着剤のはみ出しの少なさ、多層フィルム間の層間密着力、及びフィルムのスリップ性を、同時に高いレベルで達成するという点において下記にあげた従来技術では、十分とは言えない。

(特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16参照)

特許文献11：特開2000-263724号公報

特許文献12：特開2000-272055号公報

特許文献13：特開2003-1772号公報

特許文献14：特開2003-246019号公報

特許文献15：特開2003-276139号公報

特許文献16：特開2001-310422号公報

以上、従来技術において、多層系のプリント基板製造用離型フィルムについて、最外層として実質的にPPEを主成分とする樹脂層で構成される離型フィルムはない。フィルムのスリップ性、すなわち作業性、あるいはプリント基板製品への付着の少なさについては十分ではなかった。

#### <発明の開示>

本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成を有し、離型性に優れ、熱収縮が小さく、プリント基板製品にしわを与えにくく、かつ離型フィルム自身にもしわが

つきにくく、またブリードアウトがないため、耐汚染性に優れ、かつ耐吸湿性に優れ、そして追従性、接着剤のはみ出しの少なさ、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性に優れ、プリント基板、特にフレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムを提供することである。

本発明者らは上記課題を達成する技術を鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂を主成分とする樹脂組成を有するフィルムが、離型性、熱収縮性、耐しわ性、耐汚染性、耐吸湿性、耐熱性、剛性、作業性に優れ、そして、追従性、接着剤のはみ出しの少なさ、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性に優れ、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の上記目的は、下記1～16のプリント基板製造用離型フィルムを提供することにより達成された。

1. (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有する樹脂層(P)からなるプリント基板製造用離型フィルム。2. 樹脂層(P)が更に(B)液晶ポリエステルを、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.5～50重量部含有する上記1に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

3. 樹脂層(P)が更に(C)I価、II価、III価またはIV価の金属元素を含有する化合物を、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.1～10重量部含有する上記2に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

4. I価、II価、III価またはIV価の金属元素がZn元素及びMg元素の少なくとも1つからなる上記3に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

5. 樹脂層(P)が更に(D)シラン化合物を、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.1～5重量部含有する上記2に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

6. (D)シラン化合物がアミノ基を有する上記5に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

7. 樹脂層(P)が更に(E)炭化水素系ワックスを、(A)成分と(B)成分の

合計重量 100 重量部に対して、0.1～4 重量部含有する上記 6 に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

8. 本質的に前記樹脂層 (P) のみからなる単層構造を有する上記 1 に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

9. 前記樹脂層 (P) と、(F) エラストマーを含有する層 (Q) からなる多層構造を有する上記 1 に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

10. (F) エラストマーが、(G) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーである上記 9 に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

11. (G) 成分において、芳香族ビニル化合物結合量が 5 重量%～65 重量%である上記 10 に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

12. (F) エラストマーが、(H) エチレンとビニルエステル化合物との共重合体である上記 9 に記載のプリント基板製造用離型フィルム。

13. 押出しチューブラー法により成形して得られる上記 1～12 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

14. Tダイ押出し法により成形して得られる上記 1～12 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

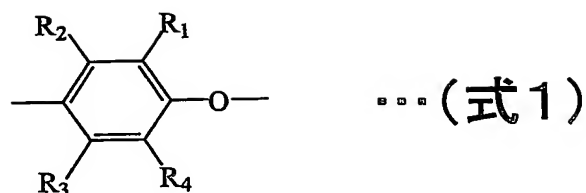
15. 最外表層のフィルム表面と水滴との接触角が 80° 以上である上記 1～12 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

16. プリント基板がフレキシブルプリント基板である上記 1～12 のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明の (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、(式 1) の繰り返し単位構造



( $R_1$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。 $R_2$ 、 $R_3$  は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。)

からなり、還元粘度 (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定) が、0.15～1.0 dl/g の範囲にあるホモ重合体及び／または共重合体である。さらに好ましい還元粘度は、0.20～0.70 dl/g の範囲、最も好ましくは0.40～0.60 の範囲である。

このポリフェニレンエーテル系樹脂の具体的な例としては、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル) 等が挙げられ、さらに、2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類 (例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール) との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) が好ましい。

本発明で使用する (A) ポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2, 6-キシレノールを酸化重合する方法がある。

米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法も (A) ポリフェニレンエーテ



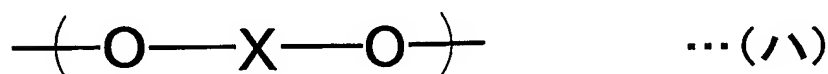
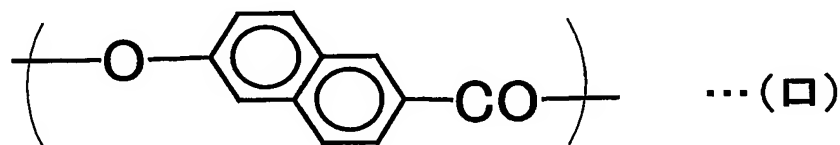
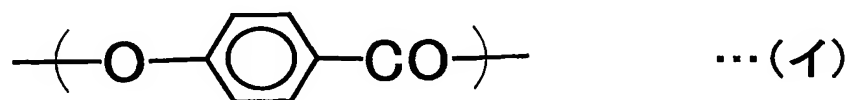
ルの製造方法として好ましい。

本発明の（Ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂は、重合行程後のパウダーのまま、用いてもよいし、押出機などを用いて、窒素ガス雰囲気下あるいは非窒素ガス雰囲気下、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融混練することでペレット化して用いてもよい。

本発明の（Ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂は、種々のジエノフィル化合物により官能化されたポリフェニレンエーテルも含まれる。種々のジエノフィル化合物には、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンなどの化合物が挙げられる。さらにこれらジエノフィル化合物により官能化する方法としては、ラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で押出機などを用い、脱揮下あるいは非脱揮下にて熔融状態で官能化してもよい。あるいはラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で、非熔融状態、すなわち室温以上、かつ融点以下の温度範囲にて官能化してもよい。この際、ポリフェニレンエーテルの融点は、示差熱走査型熱量計（ＤＳＣ）の測定において、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温するとき得られる温度－熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義され、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

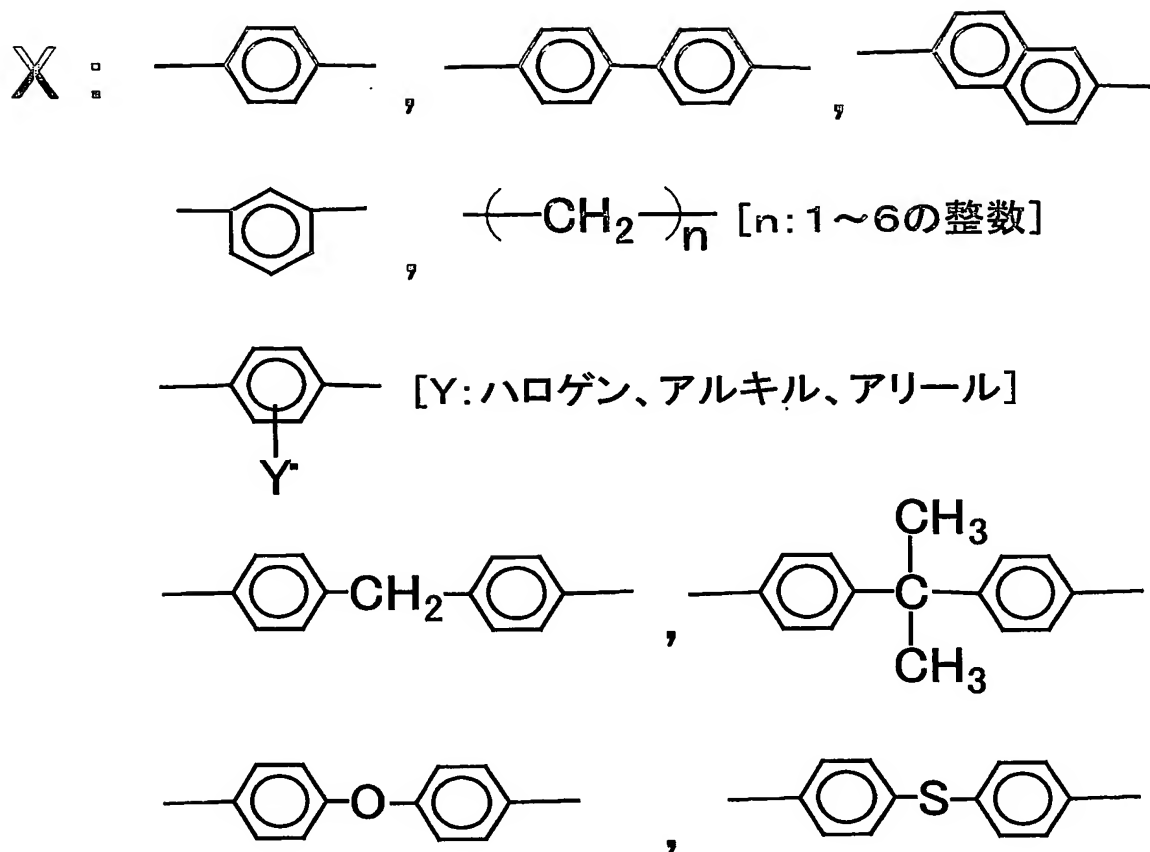
本発明の（Ａ）ポリフェニレンエーテル系樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂単独又はポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物であり、さらに他の樹脂が混合されたものも含まれる。芳香族ビニル系重合体とは、例えば、アタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アクリロニトリル－スチレン共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物を用いる場合は、ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との合計量に対して、ポリフェニレンエーテル樹脂の含有量が $60\text{wt}\%$ 以上、好ましくは $70\text{wt}\%$ 以上、さらに好ましくは $80\text{wt}\%$ 以上である。

本発明の（Ｂ）液晶ポリエステルはサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものを使用できる。例えば、ｐ－ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸および２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸および４，４’－ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用される（Ｂ）液晶ポリエステルとしては、下記構造単位（イ）、（ロ）、および必要に応じて（ハ）および／または（ニ）からなるものが好ましく用いられる。



ここで、構造単位（イ）、（ロ）はそれぞれ、ｐ－ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位と、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位（イ）、（ロ）を使用することで、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。上記構造単位（ハ）、（ニ）中のXは、下記（式２）よりそれぞれ任意に１種

あるいは2種以上選択することができる。



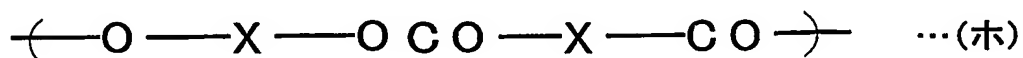
構造式 (ハ) において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、2, 6 -ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールAそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンであり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4, 4' -ジヒドロキシビフェニルである。構造式 (ニ) において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 -ジカルボキシナフタレンそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸である。

構造式 (ハ) および構造式 (ニ) は、上記に挙げた構造単位を少なくとも1種あるいは2種以上を併用することができる。具体的には、2種以上併用する場合、構

造式 (ハ) においては、1) エチレングリコールから生成した構造単位／ハイドロキノンから生成した構造単位、2) エチレングリコールから生成した構造単位／4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3) ハイドロキノンから生成した構造単位／4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

また、構造式 (ニ) においては、1) テレフタル酸から生成した構造単位／イソフタル酸から生成した構造単位、2) テレフタル酸から生成した構造単位／2, 6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げるができる。ここでテレフタル酸量は2成分中、好ましくは40wt%以上、さらに好ましくは60wt%以上、特に好ましくは80wt%以上である。テレフタル酸量を2成分中40wt%以上とすることで、比較的流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。液晶ポリエステル (B) 成分中の構造単位 (イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ) の使用割合は特に限定されない。ただし、構造単位 (ハ) と (ニ) は基本的にほぼ等モル量となる。

また、構造単位 (ハ)、(ニ) からなる構造単位 (ホ) を、(B) 成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1) エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2) ハイドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5) ビスフェノールAとテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げるができる。



本発明の (B) 液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の特徴と効果を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香

族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。本発明の (B) 成分の溶融時での液晶状態を示し始める温度 (以下、液晶開始温度という) は、好ましくは  $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $180 \sim 320^{\circ}\text{C}$  である。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂製シート中に黒色異物が少なくなり、好ましい。

本発明の (C) I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素を含有する化合物は、金属を含有する無機化合物または有機化合物である。本発明の (C) 成分は、本質的に金属元素を主たる構成成分とする化合物である。(C) 成分における I 価、II 価、III 価または IV 価をとりうる金属元素の具体例として、Li、Na、K、Zn、Cd、Sn、Cu、Ni、Pd、Co、Fe、Ru、Mn、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti、Ge、Sb が挙げられる。中でも Zn、Mg、Ti、Pb、Cd、Sn、Sb、Ni、Al、Ge 元素が好ましく、さらには Zn、Mg、Ti 元素が好ましい。樹脂層 (P) 中の (A) 成分と (B) 成分の剥離がなく、フィルムの靱性を大きく向上させる観点から、I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素が Zn 元素および/または Mg 元素であることが特に好ましい。

(C) I 価、II 価、III 価または IV 価の金属元素を含有する化合物の具体例として、上記金属元素の酸化物、水酸化物、アルコキサイド塩、脂肪族カルボン酸塩、酢酸塩が望ましい。さらに、好ましい酸化物の例としては、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}$  などが挙げられる。また、好ましい水酸化物の例としては、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OH})_2$  などが挙げられる。また好ましいアルコキサイド塩の例としては、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  などが挙げられる。また好ましい脂肪族カルボン酸塩の例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸チタニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドニウム、ステアリン酸すず、ステアリン酸アンチモン、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸アルミニウム

ム、ステアリン酸ゲルマニウムなどが挙げられる。中でも特に好ましい具体例は、 $ZnO$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ti(O^iPr)_4$ 、 $Ti(O^nBu)_4$ 、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、が挙げられる。さらに(A)成分と(B)成分との間の層剥離の無さの観点から、 $ZnO$ 、 $Mg(OH)_2$ が好ましい。またこれらの(C)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、不純物を含んでいてもよい。

本発明の(D)シラン化合物とは、官能基含有シラン化合物のことであり、アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するシラン化合物である。官能基含有シラン化合物は、通常、これらの官能基のうちのいずれか1個を分子中に含有するものであればよいが、場合によっては、これらの官能基の2種以上を分子中に含有するものであっても良い。また、本発明で使用するシラン化合物は、通常、前記のような官能基を分子中に含有するアルコキシシランである。官能基含有シラン化合物の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、などのアミノ基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシア

ネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリクロロシランなどのイソシアネート基を含有するシラン化合物； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルジメトキシシランなどのメルカプト基を含有するシラン化合物；等が挙げられる。さらに、フィルムの靱性の観点と、(A)成分と(B)成分との間の層剥離の無さの観点から、アミノ基を有するシラン化合物が好ましい。すなわち、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、が好ましい。

本発明の(E)炭化水素系ワックスとは、実質的には炭素と水素からなり、実質的には、飽和のオリゴマーあるいはポリマーあるいはそれらの混合物である。場合により、酸化されていてもよく、カルボキシル基や水酸基やカルボニル基を有していてもよい。そして、(E)炭化水素系ワックスは、大きく流動パラフィンとポリエチレンワックスに分けられる。ここで、流動パラフィンとは、常温で液体であり、主に、パラフィン炭化水素とアルキルナフテン炭化水素の混合物である。ミネラルオイルと呼ばれることもある。15℃における比重が0.8494以下のものも、15℃における比重が0.8494を超えるものも含む。例えば、代表的なものでは、エクソンモービル有限会社製のクリストールN352（登録商標）、プライモールN542（登録商標）などが好適に用いることができる。ここで、ポリエチレンワックスとは、粘度平均分子量が900～30,000のもので、常温で固体である。次の4タイプのものを用いることができる。すなわち、1) エチレンを主成分

としたモノマーをラジカル重合触媒により高温高压下にて重合する方法、あるいはチーグラ触媒により低圧で重合する方法により得られるもの、2) 一般成形用ポリエチレンを熱分解により低分子量化する方法により得られるもの、3) 一般成型用ポリエチレンを製造する際に、副生する低分子量ポリエチレンを分離精製して得られるもの、4) 一般成形用ポリエチレンを酸化する方法により得られるもの（エマルションワックスと呼ばれることがある。）が挙げられる。中でも密度が0.92～0.98 (g/cm<sup>3</sup>) のものが好適である。また離型性の観点から、粘度平均分子量900～10,000のものが好ましく、さらに1,000～4,000のものが好ましい。また、酸化されたタイプのもも本発明の樹脂組成物との親和性の観点から、用いることもできる。その場合、離型性の観点からJIS K5902の測定により得られる酸価(KOH mg/g)は、20以下が好ましく、より好ましくは5以下である。例えば、代表的なものでは、三井化学(株)製の三井ハイワックス(登録商標)が好適に用いられる。

本発明におけるフィルムの樹脂組成は、ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有するものである。フィルムの耐熱性、離型性、熱収縮率、耐吸湿性の観点から、この含有量は、60重量%以上が好ましく、さらには70重量%以上が好ましく、特には80重量%以上が好ましい。

本発明における(B)成分の液晶ポリエステルの配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、0.5～50重量部で、好ましくは1～40重量部で、さらに好ましくは2～30重量部である。液晶ポリマーの異方性、フィルムの厚みむらの観点から、この配合量の上限值は、50重量部が好ましい。離型性と流動性の観点から、この配合量の下限值は、0.5重量部が好ましい。またフレキシブルプリント基板のベースフィルムであるポリイミドフィルムとの離型性や剛性(フィルム取り扱いに関する作業性)の観点から、(B)液晶ポリエステルが上記配合量にあることが好ましい。

本発明における(C)成分の配合量は、フィルム中の(A)成分と(B)成分の層剥離と比重と耐熱性の観点から、(A)と(B)の合計100重量部に対して、0.



1～10重量部含有することが好ましく、さらに0.2～5重量部が好ましく、特に0.4～3重量部が好ましい。この(C)成分の含有量は、0.1重量部より少ないとフィルムそのものの層剥離が顕著になってしまい、10重量部より多いと比重が大きくなるし、耐熱性が低下することがある。

本発明における(D)成分の配合量は、フィルム中の(A)成分と(B)成分の層剥離と安定生産の観点から、(A)と(B)の合計100重量部に対して、0.1～5重量部含有することが好ましく、さらに0.15～3重量部が好ましく、特に0.2～1重量部が好ましい。この(D)成分の含有量は、0.1重量より少ないとフィルムそのものの層剥離が顕著になってしまい、5重量部より多いと、分解や架橋などの好ましからざる副反応を併発することがあり、本発明の組成物が安定して得られないことがある。

本発明における(E)炭化水素系ワックスの配合量は、離型性とブリードアウトの観点から、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、0.1～4重量部が好ましく、さらに0.3～3重量部が好ましく、特に0.5～2重量部が好ましい。この(E)成分の配合量は、0.1重量部より少ないと十分な接着剤との離型性が得られないことがあり、4重量部より多いと、熱プレス後、(E)成分がブリードアウトしてプリント基板に転写する場合がある。

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、難燃剤、エラストマー（エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）、可塑剤（エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、難燃助剤、

耐候（光）性改良剤、各種着色剤等を添加してもかまわない。

本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、上記の樹脂組成を有する熱可塑性樹脂層（P）を含むフィルムである。そこで、本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、多層プリント配線基板等の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレスする際にプリント基板を保護し、接着剤による熱プレス機あるいはクッション材の汚染を防止するために用いられる。

本発明の第2の発明である、多層構造を有するプリント基板製造用離型フィルムについて以下説明する。本発明の樹脂層（P）と、（F）エラストマーを含有する層（Q）からなる多層構造を有するプリント基板製造用離型フィルムとは、上記にて説明した樹脂層（P）を最外層とし、中間に（F）エラストマーを含有する層（Q）をはさみこんだ構造をしている。基本的に（P）／（Q）／（P）という3層構造である。場合によっては、（P）層と（Q）層の間にさらなる接着層を挿入し、5層構造とすることもできる。ただし、フィルム厚みの観点と簡素化の観点から3層構造が好ましい。

本発明の（F）成分のエラストマーは、芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体、（G）芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー、（H）エチレンとビニルエステル化合物の共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1－ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／プロピレン－g－無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマーなどが挙げられる。ここで（H）エチレンとビニルエステル化合物の共重合体において、ビニルエステル化合物とは、エステル基またはカルボキシル基を含有するビニルモノマーを指す。例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。特に（F）成分において、追随性と多層フィルム間の密着力の観点から、（G）芳香族ビニル化合

物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーと (H) エチレンとビニルエステル化合物の共重合体が好ましい。(G) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーを以下、説明する。まず、ここで芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックセグメントと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックセグメントとから成るブロック共重合体である。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン、等の中から選ばれた少なくとも1種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。そして、共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等の中から選ばれた少なくとも1種以上が選択でき、中でもブタジエン、イソプレン、およびこれらの組み合わせが好ましい。ここで (G) 成分のポリマーは、耐熱性、耐熱劣化特性の観点から部分水添されていることが好ましい。さらにその水素添加率は5~100%のものが好ましい。さらに熱安定性の観点から水素添加率が50%以上のものがより好ましい。この部分水添ブロック共重合体に係わる構造上の特徴は、特開昭61-34049号公報に詳細に記載された要件を満たしたものであれば1種または2種以上を併用できる。この代表的な例としては、旭化成ケミカルズ(株)製のTUFTEC(登録商標)、クレイトンポリマー・ジャパン(株)製のKRATON(登録商標)、JSR(株)製のDYNARON、クラレ(株)製のSEPTON(登録商標)、HYBRAR(登録商標)が挙げられる。

特に離型フィルム特性として、耐熱性と追随性と (P) 層と (Q) 層の密着力の観点から、(G) 成分における芳香族ビニル化合物結合量が5重量%~65重量%であることが好ましく、さらには10重量%~60重量%、さらに特には30重量%~50重量%が好ましい。この量が5重量%より少ないと、十分な耐熱性が発現しにくく、プリント基板製造のための熱プレスにおいて、(P) 層からはみだしたり、

プレス機やクッション材に付着したりすることがある。また65重量%を超えると、十分な追随性と十分な(P)と(Q)の層間密着力が発現しにくくなる。

(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有する樹脂層(P)は、単層フィルムでは剛性は高いので、作業性には優れるが、追随性、接着剤のはみ出しの少なさ、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性が要求されるプリント基板製造用途には、多層構造のフィルムがより好ましい。

本発明の離型フィルムの厚みは、単層フィルムで用いる場合、3~100 $\mu$ mである。コスト、取り扱い性の観点から、さらに10~100 $\mu$ mが好ましく、特に30~60 $\mu$ mが好ましい。多層フィルムで用いる場合、トータルの厚みは、50~300 $\mu$ mであり、追随性、作業性の観点から、70~250 $\mu$ mが好ましく、さらにより好ましくは100~200 $\mu$ mである。多層構造の場合、トータルの厚みに対して、中間層(Q)の厚みが占める割合は50%以上が好ましく、より好ましくは60%以上、さらにより好ましくは70%以上である。この占める割合が50%未満だと十分な追随性が発現できない。

本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、プラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は特に限定されるものではないが、通常150~350℃の中から任意に選ぶことができる。

本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、上記で得られた樹脂組成物を原料とし、押出フィルム成形により得ることもできるし、本発明の樹脂組成由来の原料成分を押出フィルム成形機に直接投入し、ブレンドとフィルム成形を同時に実施して得ることもできる。

本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、押出しチューブラー法、場合によってはインフレーション法とも呼ばれる方法にて製造することができる。円筒から出てきたパリソンがすぐに冷却してしまわないように、50~290℃の温度範囲の中から適宜選択して、パリソンの温度を制御することがシート厚みを均一にし、

樹脂組成物の各成分の層剥離のないシートを作成する上で極めて重要である。(P)層由来の樹脂と(Q)層由来の樹脂成分を多層ラミネーション化することにより多層構造のフィルムを得ることができる。

一方、本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、Tダイ押出成形によって製造することができる。この場合、無延伸のまま用いてもよいし、1軸延伸してもよいし、2軸延伸することによっても得られる。シートの強度、剛性を高めたい場合は、延伸することが効果的である。(P)層由来の樹脂と(Q)層由来の樹脂成分を多層ラミネーション化する方法として、ドライラミネーション、共押出ラミネーションする方法が挙げられる。ドライラミネーションの場合、いったん(P)層の単層フィルムを製造しておいて、Tダイ近傍の上下からこの単層フィルムをフィードしながら、(Q)層由来の樹脂である(F)エラストマーをTダイから押出し、ローラーでラミネーションすることができる。この方法は、(P)層と(Q)層の樹脂の粘度が大きく異なるに特に有効である。一方、共押出ラミネーションの場合、多層ダイスを用いて(P)層由来の樹脂成分と(Q)層由来の樹脂成分を押出機を用いて、ラミネーションすることができる。一段で多層化でき、経済的である。

本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、最外表層のフィルム表面と水滴との接触角が $80^{\circ}$ 以上であることが好ましい。離型性と耐吸湿性の観点から、 $80^{\circ}$ 以上、好ましくは $85^{\circ}$ 以上、より好ましくは $90^{\circ}$ 以上である。この値が $80^{\circ}$ より小さいと離型性が十分発揮できない場合があり、耐吸湿性も十分でない場合がある。ここで、フィルム表面と水滴との接触角の測定は、常温( $23^{\circ}\text{C}$ )雰囲気にて、例えば協和界面科学(株)製の固液界面解析装置 DropMaster (登録商標)を用いて実施できる。

本発明のプリント基板製造用離型フィルムにおけるプリント基板は、エポキシ樹脂に代表されるリジッドタイプのプリント基板及びポリイミドに代表されるフレキシブルプリント基板を含む。最近、特にフレキシブルプリント基板では、携帯電話やハードディスクドライブ(HDD)など、アウトガスやコンタミネーションの要求スペックがかなり高度になってきており、本発明の離型フィルムは、耐汚染性に

優れる観点からも、フレキシブルプリント基板により好適である。

こうして得られた本発明のプリント基板製造用離型フィルムは、離型性に優れ、熱収縮が小さく、プリント基板製品にしわを与えにくく、かつ離型フィルム自身にもしわが付きにくく、またブリードアウトがないため、耐汚染性に優れ、かつ耐吸湿性に優れ、そして追随性、接着剤のはみ出し性、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性に優れ、プリント基板、特にフレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムである。

#### <実施例>

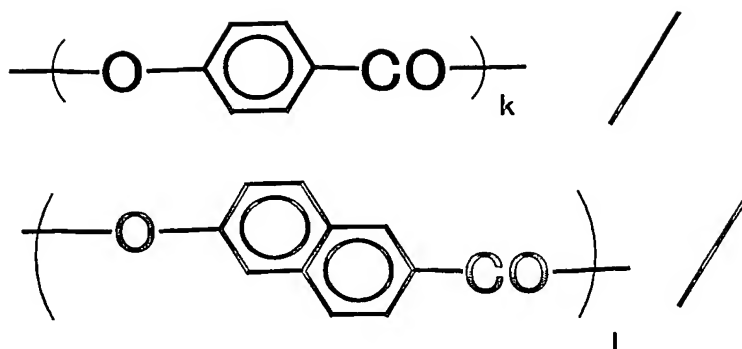
本発明を以下、実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

##### 製造例 1：ポリフェニレンエーテル（PPE-1）の製造例

2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度 0.42 のパウダー状のポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）である。

##### 製造例 2：液晶ポリエステル（LCP-1）の製造例

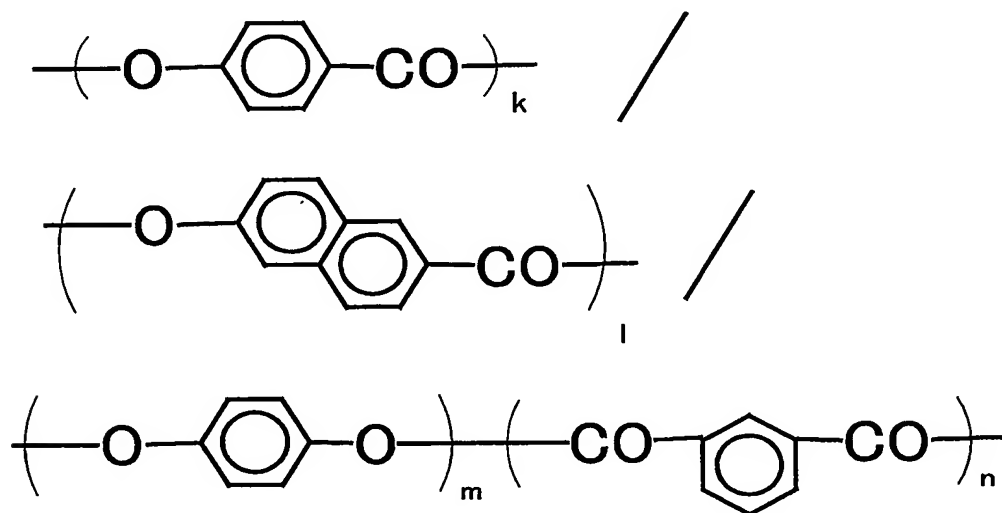
窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル（LCP-1）を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。



$$k/l = 0.73/0.27$$

### 製造例 3：液晶ポリエステル（LCP-2）の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、ヒドロキノン、イソフタル酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステルを得た。なお組成の成分比はモル比を表す。



$$k/l/m/n = 0.7/0.2/0.1/0.1$$

各樹脂組成物のフィルム成形と物性評価を、以下の方法に従って実施した。

#### (1) インフレーション成形

得られたペレットを、シリンダー温度 $290^{\circ}\text{C}$ 、円筒状ダイス温度 $290^{\circ}\text{C}$ に設定したスクリー径 $50\text{mm}$ の押出機を用い、チューブラー法により、押出シート成形を実施した。ブローする空気の圧力は厚みが $50\mu\text{m}$ になるように設定した。

多層フィルムの場合、ブローする空気の圧力を調整し、ピンチローラーで融着しながら、厚みが(P)層が $30\mu\text{m}$ 、(Q)層が $150\mu\text{m}$ 、(P)層が $30\mu\text{m}$ の3層フィルム構造になるように作成した。

## (2) Tダイ押出成形

得られたペレットを、シリンダー温度 $300^{\circ}\text{C}$ 、Tダイ温度 $300^{\circ}\text{C}$ に設定したスクリー径 $65\text{mm}$ のベント付き単軸押出機を用い、吐出量 $60\text{kg/h}$ 、Tダイスリットの厚み $0.15\text{mm}$ 、ダイスリットの幅 $650\text{mm}$ 、圧延ローラ表面温度 $130^{\circ}\text{C}$ 、厚みが $50\mu\text{m}$ になるように、引き取り速度を制御し、押出フィルム成形を実施した。

多層構造のフィルムを得る場合、3層式の押出機を用い、フィードブロック型の3層Tダイを用い、トータルの吐出量が $60\text{kg/h}$ 、ダイスリットの幅 $650\text{mm}$ 、圧延ローラ表面温度 $130^{\circ}\text{C}$ 、フィルム厚みが(P)層が $30\mu\text{m}$ 、(Q)層が $150\mu\text{m}$ 、(P)層が $30\mu\text{m}$ の3層フィルム構造になるように、引き取り速度を制御し、押出フィルム成形を実施した。

## (3) フィルム厚み

フィルム巾を $500\text{mm}$ 、長さ方向を $200\text{mm}$ のサイズに裁断する。巾方向に5ヶ所、上辺と下辺の計10カ所測定し、さらにもう一枚同様の測定を実施し、合計20ヶ所の厚みを測定して、平均値をとった。

## (4) 接触角

協和界面科学(株)製の固液界面解析装置DropMaster 500(登録商標)を用いて、上記(1)と(2)で得られたフィルムをステージに固定し、フィルム上に、



蒸留水1滴(2 $\mu$ L)をフィルム上に滴下し、その接触角を測定し、10点測定し、その平均値をとった。雰囲気は常温(23℃)にて実施した。

#### (5) 離型性

厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(デュポン社製:カプトン100H(登録商標))をベースフィルムとし、厚さ20 $\mu$ mのエポキシ系接着剤を介し、厚さ35 $\mu$ m、幅50 $\mu$ mの銅箔が接着された銅張り積層板(ア)を得た。次に厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルム(デュポン社製:カプトン100H(登録商標))上に、流動開始温度80℃のエポキシ系接着剤を厚さ20 $\mu$ mで塗布してカバーレイフィルム(イ)を得た。上記(1)か(2)で得られた厚さ50 $\mu$ mの単層フィルムを離型フィルム(ウ)とした。(イ)のエポキシ系接着剤層が(ア)の銅箔側に接するように、(ウ)、(ア)、(イ)、(ウ)の順にフィルムを重ね、190℃、50kgf/cm<sup>2</sup>、1分間、熱プレスを実施し、フレキシブルプリント基板を得た。この熱プレスの後、離型フィルム(ウ)とポリイミドフィルム(ア、イ)を引き剥がす際、以下の判断基準に従って、離型性を判断した。

基板表面との離型性を「対FPC」、(ア)と(イ)部のランド部(電極用穴)から露出した接着剤及び銅箔との離型性を「対接着剤・銅箔」とした。

○:全く抵抗なく、剥がれる。

△:剥がす際、少し抵抗がある。

×:接着して、容易にはがれない。

はがした後(×の場合は、強引にはがした。)、離型フィルムの破れの有無を確認した。

#### (6) 熱収縮率

上記(1)と(2)で得られた離型フィルムを、MDとTDに各片が平行になるように、150mm×150mmの大きさにカットし、190℃に設定したオーブン中に5分間セットし、取り出して放冷する。MD、TD各々加熱前後の寸法を測

定し、以下の式に従って求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (\text{加熱前の辺の長さ} - \text{加熱後の辺の長さ}) / (\text{加熱前の辺の長さ}) \times 100$$

ここで、MDとはインフレーション押出成形機、あるいはTダイ押出成形機のダイスから樹脂が流動する方向であり、TDはMDに対し直角方向を指す。

#### (7) FPC (フレキシブルプリント基板) のしわ

厚さ12.5  $\mu\text{m}$   $\times$  150  $\times$  250 mmのポリイミドフィルム (デュポン社製: カプトン50H (登録商標)) を用いたこと以外は、上記(3)と同様にプレス試験を実施し、得られたFPCを取り出し、FPCのしわの有無を確認した。

#### (8) ブリッドアウト1

厚さ125  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム (デュポン社製: カプトン500H (登録商標)) を上記(1)か(2)で得られた離型フィルムではさみこみ、190℃、30 kgf/cm<sup>2</sup>、5分間の条件で熱プレスする。そして、離型フィルムを取り除いた後、離型フィルムと接触していたポリイミドフィルム表面上に水性マジック (ペン先太さ約1.5 mm) で線を書き、5分間放置後、その水性マジックインキのはじき具合を目視にて観察し、以下の判断基準にて、ブリッドアウト性を判断した。

○: マジックインキをはじいていない状態。

×: マジックインキをはじいた状態。

#### (9) ブリッドアウト2

厚さ125  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム (デュポン社製: カプトン500H (登録商標)) に、厚さ20  $\mu\text{m}$ のエポキシ系接着剤をバーコートし、50℃、2時間キュアし、接着剤被覆ポリイミドフィルムを作成した。このフィルムの接着剤被覆面に、上記(1)か(2)で得られた離型フィルムを重ね、190℃、30 kgf/cm<sup>2</sup>、5分間の条件で熱プレスした。その後、離型フィルムをはがし、ポリイミドの接着剤被覆表面側の接触角を上記(4)の方法に従って測定した。一方、ブランク

として上記の接着剤被覆ポリイミドフィルムについて圧力をかけずに、190℃、5分間キュアした後、冷却後、その表面上の接触角を測定したところ、58°であった。よって、ブランクの接触角（58°）と比較し、その差が大きくなるほど、ポリイミド側に何らかのブリードアウトがあると判断した。

#### （10）耐吸湿性

上記（1）か（2）で得られたフィルムをサイズ100×190mm角に切り取り、恒温恒湿槽（タバイエスペック（株）製、PL-3FP）を用い、85℃、95%相対湿度の加温加湿環境下に、48時間曝した後、以下の式に従って、重量増加率（ $\Delta w$ ）を求めた。各2枚フィルムの平均値をとった。

$$\text{重量増加率 } (\Delta w) (\%) = (w_1 - w_0) / w_0 \times 100$$

（ $w_1$ ：加温加湿後のフィルム重量（g）、 $w_0$ ：加温加湿前に、100℃、2時間熱風乾燥機中にて乾燥し、デシケーター中にて室温まで冷却したフィルム重量（g））重量増加率（ $\Delta w$ ）の値が小さい方が、耐吸湿性に優れることを意味する。

#### （11）耐熱性

得られたペレットを、シリンダー温度320/330/320/310℃、射速85%、金型温度90℃に設定した射出成形機〔IS-80EPN：東芝機械（株）社製〕を用いて成形を行った。ただし、比較例1と比較例2については、シリンダー設定温度を全て280℃にて実施した。厚み3.2mm×長さ127mm×幅12.7mmのASTMタンザク試験片に成形した。得られた成形片を用いて、ASTM D648に準拠し、1.82MPa荷重下での荷重たわみ温度を測定した。

#### （12）剛性

上記（11）と同じ試験片を用い、オートグラフ（AG-5000、島津製作所（株）社製）を用い、ASTM D790に準拠し、23℃の温度雰囲気にて、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。

### 実施例 1

ポリフェニレンエーテル（PPE-1）と液晶ポリエステル（LCP-1）と酸化亜鉛（ZnO、銀嶺-A、東邦亜鉛（株）製）を、表1に示す割合（重量部）で、トップフィード側バレル温度のみ250℃、それ以外のバレル温度とダイヘッド温度は全て310℃に設定したベントポート付き二軸押出機（ZSK-25；WERNER&PFLEIDERER社製）を用いて熔融混練し、ペレットとして得た。このペレットを用い、上記（2）に示したTダイ押出成形により、平均厚み51μmのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、184℃であった。曲げ弾性率は、2,670MPaであった。

### 実施例 2

（A）成分として、ポリスチレン（GP、PSジャパン（株）製、G9305）を用い、各成分を表1に示す割合（重量部）で配合したこと以外は、実施例1と同様に実施して、ペレットを得た。上記（2）に示したTダイ押出成形により、平均厚み50μmのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、167℃であった。曲げ弾性率は、2,740MPaであった。

### 実施例 3

（B）成分として、LCP-2を用い、（E）成分として流動パラフィン（ワックス1、エクソンモービル有限会社製、クリストールN352、常温で無色液体）を用い、各成分を表1に示す割合（重量部）で配合したこと以外は、実施例2と同様に実施して、ペレットを得た。上記（2）に示したTダイ押出成形により、平均厚み49μmのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、168℃であった。曲げ弾性率

は、2, 750MPaであった。

#### 実施例4

(A) 成分として、ハイインパクトポリスチレン (HIPS、PSジャパン (株) 製、H9405) を用い、ワックス1の代わりにポリエチレンワックス (ワックス2、三井化学 (株) 製、三井ハイワックス (登録商標)、405MP、常温で白色固体) を用い、各成分を表1に示す割合 (重量部) で配合したこと以外は、実施例3と同様に実施して、ペレットを得た。上記 (2) に示したTダイ押出成形により、平均厚み50 $\mu$ mのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、163℃であった。曲げ弾性率は、2, 820MPaであった。

#### 実施例5

酸化亜鉛の代わりに、(C) 成分として、水酸化マグネシウム ( $Mg(OH)_2$ 、特級、和光純薬 (株) 製) を用い、他の成分についても表1に示す割合に配合すること以外は、実施例3と同様に実施して、ペレットを得た。上記 (2) に示したTダイ押出成形により、平均厚み52 $\mu$ mのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、158℃であった。曲げ弾性率は、2, 600MPaであった。

#### 実施例6

(A) ~ (E) 成分以外のその他の成分として、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー (SEBS1、旭化成ケミカルズ (株) 製、タフテックH1272 (登録商標)) (SEBS2、旭化成ケミカルズ (株) 製、タフテックH1041 (登録商標)) を用い、他の成分についても表1に示す割合に配合すること以外は、実施例5と同様に実施して、ペレットを得た。上記 (1) に示したインフレーション成形により、平均厚み60 $\mu$ mのフィルムを得た。上に

示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、150℃であった。曲げ弾性率は、2,300MPaであった。

#### 実施例7

(C)成分の代わりに(D)成分として、アミノ基を含有するシラン化合物(シラン1、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、KBM-602、信越化学工業(株)製)を用い、他の成分についても表1に示す割合に配合すること以外は、実施例6と同様に実施して、ペレットを得た。上記(1)に示したインフレーション成形により、平均厚み40μmのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、176℃であった。曲げ弾性率は、2,740MPaであった。

#### 実施例8

PPEを含む樹脂組成物として、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂とのアロイである高耐熱変性PPE樹脂(変性PPE、旭化成ケミカルズ(株)製、ザイロンX9102(登録商標))を用いて、上記(1)に示したインフレーション成形により、平均厚み40μmのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、159℃であった。曲げ弾性率は、2,360MPaであった。

#### 実施例9

(A)成分、他の成分について表1に示す割合に配合すること以外は、実施例1と同様に実施して、ペレットを得た。上記(1)に示したインフレーション成形により、平均厚み50μmのフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表1に示した。荷重たわみ温度は、143℃であった。曲げ弾性率は、2,100MPaであった。

### 比較例 1

ペレットとして、ポリ 4-メチルー 1-ペンテン系樹脂 (PMP、RT18、TPX (登録商標)、三井化学 (株) 製) を用い、(1) に示したインフレーション成形により、平均厚み  $51\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 1 に示した。荷重たわみ温度は、 $100^{\circ}\text{C}$  であった。曲げ弾性率は、 $1,280\text{ MPa}$  であった。

### 比較例 2

ペレットとして、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET、NEH2050、ユニチカ (株) 製) を用い、(2) に示した T ダイ押出成形により、平均厚み  $50\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 1 に示した。荷重たわみ温度は、 $75^{\circ}\text{C}$  であった。曲げ弾性率は、 $2,420\text{ MPa}$  であった。

### 比較例 3

(A) ~ (C) 成分を表 1 に示す割合に配合したこと以外は、実施例 1 と同様に実施して、ペレットを得た。上記 (2) に示した T ダイ押出成形により、平均厚み  $50\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 1 に示した。荷重たわみ温度は、 $172^{\circ}\text{C}$  であった。曲げ弾性率は、 $5,100\text{ MPa}$  であった。

### 実施例 10

(A)、(B)、(C)、(E) 成分を表 1 に示す割合に配合したこと以外は、実施例 1 と同様に実施して、ペレットを得た。上記 (2) に示した T ダイ押出成形により、平均厚み  $52\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを得た。上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 1 に示した。荷重たわみ温度は、 $151^{\circ}\text{C}$  であった。曲げ弾性率は、 $2,400\text{ MPa}$  であった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 10
組	(A) PPE-1	95	83	86	81	70	65	95	60			25	81
	GP		13	9	7	14	20		20			20	7
	HIPS				6	10			20				6
	(B) LCP-1	5	4			6	15	5				55	6
	LCP-2			5	6								
成	(C) ZnO	0.8	0.8	0.8	0.8		0.8					0.8	0.8
	Mg(OH)2												
	(D) シラン1							0.2					
	(E) ワックス1			0.5	2			0.2					5
	ワックス2				1								
	その他 SEBS 1						4						
	SEBS 2						2						
	変性 PPE X9102							100					
	PMP									100			
	PET										100		
評価	フィルム厚み (μm)	51	50	49	50	52	60	40	50	51	50	50	52
	接触角 (°)	84	86	90	91	101	87	85	89	107	77	76	101
	離型性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	対接着剤・銅箔	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	フィルムの破れ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	有り	有り	なし
	熱収縮率 (%)	MD 0.27	0.22	0.23	0.27	0.19	0.03	0.01	0.05	-0.95	1.58	0.15	0.29
	TD 0.25	0.24	0.21	0.21	0.22	0.17	0.05	0.08	0.06	0.38	-0.13	0.21	0.26
	FPCのしわ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	有り	有り	なし	なし
	ブリードアウト1	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	ブリードアウト2 (°)	59	—	61	63	61	—	—	—	99	—	—	—
	耐吸湿性 Δw (%)	0.024	0.018	0.019	0.024	0.021	0.046	0.032	0.043	0.016	0.56	0.041	0.021



以上のことから、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有する樹脂層(P)からなるフィルムが、離型性に優れ、熱収縮が小さく、プリント基板製品にしわを与えにくく、かつ離型フィルム自身にもしわが付きにくく、またブリードアウトがないため、耐汚染性に優れ、かつ耐吸湿性に優れ、フレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムであることがわかる。

次に第2の発明である、多層構造を有するプリント基板製造用離型フィルムについて説明する。

#### (13) 追従性

フィルムを、深さ30 $\mu$ mの溝を掘った真鍮板に乗せ、熱プレスを用い、180℃、30kg/cm<sup>2</sup>、3分間の条件で加圧し、溝への食い込みを目視観察し、以下の判断基準にて追従性を判断した。

○：溝の転写性が非常に良好。

×：溝の転写性が悪いか、あるいは、溝部周辺でしわがよってしまう。

#### (14) 接着剤のはみ出し

上記(5)の離型性の評価の際、直径1.5mmのランド(電極用穴)に対して、プレス後、接着剤が内側にはみ出した量を、光学顕微鏡にて観察して、以下の基準にもとづいて、接着剤のはみ出し性を評価した。

○：接着剤のはみ出す量が0.08mm以下の場合。

△：接着剤のはみ出す量が0.08mmを超え、0.15mm以下の場合。

×：接着剤のはみ出す量が0.15mmを超えた場合。

#### (15) P-Q層間接着力

○：P層とQ層のフィルムがはがれない。

×：P層とQ層が容易にはがれてしまう、あるいはまったく密着しない。

#### (16) スリップ性

多層フィルムを2枚重ね、プレス機で、室温、 $5\text{ kg/cm}^2$ 、15秒間の条件にて、加圧した後、上層フィルムのみを滑らせ、下層フィルムとのスリップ性を以下の判断基準にて判断した。3回実施した。

○：3回とも、下層フィルムにくっつくことなく、上層フィルムのみ容易に滑らせることができた。

×：少なくとも1回以上、下層フィルムにくっついて、上層フィルムのみを滑らせることができなかった。

#### 製造例4：樹脂層(P)の製造例(P-i)

実施例1で得たペレットをそのまま用いた。

#### 製造例5：樹脂層(P)の製造例(P-ii)

実施例2で得たペレットをそのまま用いた。

#### 製造例6：樹脂層(P)の製造例(P-iii、P-iv、P-v)

表2に示す割合に配合したこと以外は実施例1と同様に実施して、ペレットを得た。

#### 製造例7：樹脂層(P)の製造例(P-vi)

実施例8で用いた高耐熱変性PPE樹脂として、旭化成ケミカルズ(株)製、ザイロンX9102(登録商標)を用いた。

表 2

		P-i	P-ii	P-iii	P-iv	P-v	P-vi
組 成	(A) PPE-1	95	83	95	83	65	
	GP		13		13	20	
	(B) LCP-1	5	4	5	4	15	
	(C) ZnO	0.8	0.8		0.8	0.8	
	(D) シラン1			0.2			
	ワックス1				1		
	(E) ワックス2					2	
	変性PPE X9102						100

## 製造例 8 : 樹脂層 (P) の製造例 (P-vii)

無水マレイン酸 (特級、和光純薬 (株) 製) 2 部、PPE-1 を 80 部、ハイインパクトポリスチレン (H9405、PSジャパン (株) 製) 15 部、ポリスチレン (685、PSジャパン (株) 製) 5 部、配合し、製造例 4 と同様に実施して、無水マレイン酸で官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得た。

## 製造例 9 : 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー (SEBS-i) の製造例

ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量 35%、数平均分子量 62,000、分子量分布 1.05、水素添加前のポリブタジエンの 1,2-ビニル結合量が 38%、ポリブタジエン部の水素添加率が 99.9% のブロック共重合体の部分水添ポリマーを合成した。

## 製造例 10 : 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー (SEBS-ii) の製造例

ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結

合スチレン量60%、数平均分子量89,000、分子量分布1.08、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量が38%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.8%のブロック共重合体の部分水添ポリマーを合成した。

製造例11：芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー（SEBS-iii）の製造例

特開昭63-99257号公報に記載の方法により、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノンを用い、ポリスチレンー水素添加されたポリブタジエンーポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量8%、数平均分子量51,000、分子量分布1.04、ポリブタジエンの1,2-ビニル結合量が38%、である末端にアミノ基を有するブロック共重合体を得、さらに水素添加により、ポリブタジエン部の水素添加率が99.8%のブロック共重合体の部分水添ポリマーを合成した。

製造例12：芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー（SEBS-iv）の製造例

ポリスチレンー水素添加されたポリブタジエンーポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量3%、数平均分子量52,000、分子量分布1.05、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量が38%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.9%のブロック共重合体の部分水添ポリマーを合成した。

製造例13：芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー（SEBS-v）の製造例

ポリスチレンー水素添加されたポリブタジエンーポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量70%、数平均分子量82,000、分子量分布1.05、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量が38%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.9%のブロック共重合体の部分水添ポリマーを合成した。

### 実施例 1 1

(P) 層として、P-i を用い、(Q) 層として、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマー (SEBS-i) を用い、上記 (2) で示した T ダイによる押出成形方法により多層フィルムを得た。これを離型フィルムとして用い、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

### 実施例 1 2

(P) 層として、P-i の代わりに、P-ii を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様に多層フィルムを得、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

### 実施例 1 3

(P) 層として、P-i の代わりに、P-iii を用い、上記 (1) で示したインフレーションによる押出成形方法により多層フィルムを得たこと以外は実施例 1 1 と同様に、フィルムの評価を実施し、その結果を表 3 に示した。

### 実施例 1 4

(P) 層として、P-i の代わりに、P-iv を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様に多層フィルムを得、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

### 実施例 1 5

(P) 層として、P-i の代わりに、P-v を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様に多層フィルムを得、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

## 実施例 16

(Q) 層の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーとして、SEBS-i の代わりに、SEBS-ii を用いること以外は、実施例 11 と同様に多層フィルムを得、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

## 実施例 17

(P) 層として、P-i の代わりに、P-vi を用いたこと、(Q) 層の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーとして、SEBS-i の代わりに、SEBS-ii を用いること以外は、実施例 11 と同様に多層フィルムを得、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

## 実施例 18

(P) 層として、P-i の代わりに、P-vii を用いたこと、(Q) 層の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーとして、SEBS-i の代わりに、SEBS-iii を用いること以外は、実施例 11 と同様に多層フィルムを得、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

## 実施例 19

(Q) 層として、SEBS-i の代わりに、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA-1、旭化成ケミカルズ (株) 製、サンテック EF0925 (登録商標)、VA コンテンツ 9 重量%、MFR=2.5 g/10 min) を用い、上記 (2) の T ダイ法で得た P-i の単層フィルムを T ダイの上下から各々フィードし、EVA-1 樹脂を T ダイから熔融状態にて流し、165℃に設定した第 1 ロールでドライラミネートすることにより、多層構造のフィルムを得た。P/Q/P の層の厚みは、3

0 / 150 / 30  $\mu\text{m}$ であった。

#### 実施例 20

(P) 層として、P-i の代わりに、P-i v を用いること以外は、実施 19 と同様にドライラミネーション法にて多層構造のフィルムを得た。P/Q/P の層の厚みは、25 / 150 / 25  $\mu\text{m}$ であった。

#### 実施例 21

(Q) 層として、SEBS-i の代わりに、SEBS-i v を用いたこと以外は、実施例 11 と同様に実施した。P-Q の層間密着力は×であった。容易に剥がれてしまった。

#### 実施例 22

(Q) 層として、SEBS-i の代わりに、SEBS-v を用いたこと以外は、実施例 11 と同様に実施した。追随性が×であった。接着剤のはみ出し性は△であった。

#### 比較例 4

(P) 層として、ポリ 4-メチルー 1-ペンテン系樹脂 (PMP、RT18、TPX (登録商標)、三井化学 (株) 製) を用い、(1) に示したインフレーション成形を実施したこと以外は、実施例 11 と同様に多層フィルムを得、これを離型フィルムとして用い、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。

P-Q 層間がうまく密着しなかったため、追随性とスリップ性が評価できなかった。

#### 比較例 5

(P) 層として、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET、NEH2050、

ユニチカ（株）製）を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様に多層フィルムを得、これを離型フィルムとして用い、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。P-Q 層間がうまく密着しなかったため、追随性とスリップ性が評価できなかった。

#### 比較例 6

（P）層として、ポリ 4-メチルー 1-ペンテン系樹脂（PMP、RT 1 8、TPX（登録商標）、三井化学（株）製）を用い、（Q）層なしの単層の離型フィルムとして、上に示した方法に従って、フィルムの評価を実施した。その結果を表 3 に示した。



表 3

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 4	比較例 5	比較例 6
フ P 層	P-i	P-ii	P-iii	P-iv	P-v	P-i	P-vi	P-vii	P-i	P-iv	PMP	PET	PMP
イ Q 層	SEBS-i	SEBS-i	SEBS-i	SEBS-i	SEBS-i	SEBS-ii	SEBS-ii	SEBS-iii	EVA-i	EVA-i	SEBS-i	SEBS-i	—
ル 層構成	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P/Q/P	P
ム 成形法	Tダイ	Tダイ	インフ	Tダイ	Tダイ	Tダイ	Tダイ	Tダイ	Tダイ	Tダイ	インフ	Tダイ	Tダイ
最外表層の接触角 (°)	85	86	85	89	94	85	82	91	85	89	107	76	107
評価	離型性 対 F P C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	対接着剤・銅箔	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	追従性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	×
	接着剤のはみ出し	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	P-Q 層間密着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	—
スリップ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	×

以上のことから、本発明による（A）ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有する（P）層と（F）エラストマーを含有する（Q）層の多層構造のフィルムが、離型性に優れ、追従性、接着剤のはみ出し性、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性に優れ、プリント基板、特にフレキシブルプリント基板製造に適していることがわかる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明により、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成を有し、離型性に優れ、熱収縮が小さく、プリント基板製品にしわを与えにくく、かつ離型フィルム自身にもしわがつきにくく、またブリードアウトがないため、耐汚染性に優れ、かつ耐吸湿性に優れ、そして追従性、接着剤のはみ出し性、多層フィルム間の密着力、フィルム間のスリップ性に優れ、プリント基板、特にフレキシブルプリント基板製造に適した離型フィルムを提供することが可能となった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年4月18日出願の日本特許出願（特願2003-113843）、2003年4月23日出願の日本特許出願（特願2003-118842）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂を50重量%以上含有する樹脂層(P)からなるプリント基板製造用離型フィルム。

2. 樹脂層(P)が更に(B)液晶ポリエステルを、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.5～50重量部含有する請求の範囲第1項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

3. 樹脂層(P)が更に(C)I価、II価、III価またはIV価の金属元素を含有する化合物を、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.1～10重量部含有する請求の範囲第2項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

4. I価、II価、III価またはIV価の金属元素がZn元素及びMg元素の少なくとも1つからなる請求の範囲第3項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

5. 樹脂層(P)が更に(D)シラン化合物を、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.1～5重量部含有する請求の範囲第2項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

6. (D)シラン化合物がアミノ基を有する請求の範囲第5項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

7. 樹脂層(P)が更に(E)炭化水素系ワックスを、(A)成分と(B)成分の合計重量100重量部に対して、0.1～4重量部含有する請求の範囲第6項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

8. 本質的に前記樹脂層 (P) のみからなる単層構造を有する請求の範囲第 1 項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

9. 前記樹脂層 (P) と、(F) エラストマーを含有する層 (Q) からなる多層構造を有する請求の範囲第 1 項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

10. (F) エラストマーが、(G) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の部分水添ポリマーである請求の範囲第 9 項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

11. (G) 成分において、芳香族ビニル化合物結合量が 5 重量%～65 重量%である請求の範囲第 10 項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

12. (F) エラストマーが、(H) エチレンとビニルエステル化合物との共重合体である請求の範囲第 9 項記載のプリント基板製造用離型フィルム。

13. 押出しチューブラー法により成形して得られる請求の範囲第 1～12 項のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

14. Tダイ押出し法により成形して得られる請求の範囲第 1～12 項のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

15. 最外表層のフィルム表面と水滴との接触角が  $80^{\circ}$  以上である請求の範囲第 1～12 項のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

16. プリント基板がフレキシブルプリント基板である請求の範囲第 1～12 項のいずれかに記載のプリント基板製造用離型フィルム。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005380

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L71/02, C08J5/18, H05K3/00, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L71/02, C08J5/18, H05K3/00, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-313313 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims; full text (Family: none)	1-16
A	JP 2003-012829 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; full text (Family: none)	1-16
A	JP 2002-241601 A (Asahi Kasei Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; full text (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 June, 2004 (25.06.04)

Date of mailing of the international search report  
13 July, 2004 (13.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005380

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-241515 A (Asahi Kasei Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; full text (Family: none)	1-16
A	JP 2001-335646 A (Asahi Kasei Corp.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; full text (Family: none)	1-16
P,A	JP 2004-051688 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; full text (Family: none)	1-16
A	JP 2000-038461 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims; full text & US 2001/0031706 A1	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08L71/02, C08J5/18, H05K3/00, B32B27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08L71/02, C08J5/18, H05K3/00, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-313313 A (積水化学工業株式会社)、 2003. 11. 06、特許請求の範囲及び全文、(ファミリー なし)	1-16
A	JP 2003-012829 A (積水化学工業株式会社)、 2003. 01. 15、特許請求の範囲及び全文、(ファミリー なし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 2004

国際調査報告の発送日

13. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

3346

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-241601 A (旭化成株式会社)、 2002.08.28、特許請求の範囲及び全文、(ファミリー なし)	1-16
A	JP 2002-241515 A (旭化成株式会社)、 2002.08.28、特許請求の範囲及び全文、(ファミリー なし)	1-16
A	JP 2001-335646 A (旭化成株式会社)、 2001.12.04、特許請求の範囲及び全文、(ファミリー なし)	1-16
PA	JP 2004-051688 A (出光石油化学株式会社)、 2004.02.19、特許請求の範囲及び全文、(ファミリー なし)	1-16
A	JP 2000-038461 A (出光石油化学株式会社)、 2000.02.08、特許請求の範囲及び全文、& US 20 01/0031706 A1	1-16



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**